



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

---

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1936, 10(1): 47-54

ISSUE DATE:

1936-02-29

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46036>

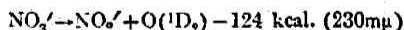
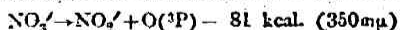
RIGHT:

## 抄 録

## 1. 二三の硝酸鹽の單結晶の偏光による分解

L. K. Narayanswamy, Trans. Farad. Soc., 31, 1411~2 (1935).

Krishnan 及 Guha に依れば無機硝酸鹽水溶液の紫外吸収帯は次の如き光分解によるものである。



固態の硝酸鹽に於ても吸収スペクトルの位置は溶液の場合と同じであるから固態の場合にも上記の如き光分解が起るものと考へられる。Krishnan 等の研究によれば吸収帯の光は強き偏りを受けてゐる。結晶内の  $\text{NO}_3^-$  平面に直角な振動の光よりも該平面内で振動してゐる光の方が強く吸収されるのである。著者はかくの如き硝酸鹽の光分解を更に詳しく研究した。先づ粉末状硝酸鹽に水銀燈の光を當てて分解を起す時には K, Na, Sr, Ba, Cd, Al, Pb,  $\text{NH}_4$  硝酸鹽の順に分解の程度が減少する。そして波長が 250  $\text{m}\mu$  以上では殆ど分解が起らない。次に最も分解し易い加里鹽の大きな單結晶を取り之に光を當てた時に光を當てた側の表面の薄層に於てのみ分解が起る事を確めた。之は結晶による光の吸収が強い事及び結晶の内部では分解生成物が蓄積して再結合が盛んであるが表面に近い處では遊離した酸素が逃げ易い事によるものであらうと考へられる。

$\text{KNO}_3$  の結晶は斜方晶系であつて普通 C 軸に平行な長い柱體をなしてゐる。 $\text{NO}_3^-$  平面はこの C 軸に直角である。單結晶に偏光を當てた場合に偏光の振動方向が C 軸と一致せる場合よりも之に直角な時の方が分解が起り易い事が見出された。 $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  に就ても同様な結果が得られた。(田村)

## 2. 水素添加用觸媒に及ぼす氣體の促進作用

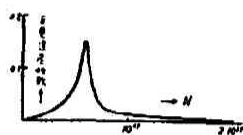
K. Ablesowa u. S. Roginsky, Z. physik. Chem. [A], 174, 449~64 (1935).

微細に分散せる金屬よりなる薄膜の觸媒能力に就て近來多くの研究が發表せられた。併しながら之等の結果は必ずしも一致した結果を與へてゐない。甲者に依りよく觸媒能を認められた薄膜が乙者に依りては全然活性を有せぬものとせられてゐる様な有様である。

然らば此等種々相反する結果を生ずる本質的な原因は何處にあるか？著者等は薄膜の瓦斯吸収量が主としてその觸媒能を支配するのではあるまいかと考へた。然るに從來多くの例に於ては薄膜の吸蔵瓦斯をポンプで排除する程その觸媒能が増大する事が認められ、從つて之から推論すると完全に gasfrei な薄膜が最大の觸媒能を持つ事となる。即ち觸媒能力は單に金屬自身のものであつて瓦斯は單にその觸媒能を抑止する方向にのみ働くこと云ふ説が一部に唱へられてゐる。然しながら之は飽く迄推定であつて確實な實驗的事實ではない。著者等は此の推理が果して正しきや否やを検し、以て前述の種々相反する實驗結果の原因を明かにせんとして次の實驗を行つた。

薄膜を造る金屬としては Ni を用ひ、之を非常に高真空に於て注意深く蒸發せしめ殆ど瓦斯を含みぬ薄膜(金屬1原子につき約  $10^{-6}$  瓦斯分子)を得てその觸媒能をエチレン水素添加に就き調べた處、上述の推定と反對に殆ど觸媒能を有せぬ事がわかつた。次に極く微量の瓦斯の存在に於て蒸發膜を造る時は薄膜に吸収された瓦斯が薄膜の觸媒能に對し一種の促進作用を呈し、而もその促進作用は吸収瓦斯量と共に急速に増大し遂に極大となり、極大點以上の瓦斯

吸収量に於ては反對に觸媒能は急速に減少する事がわかつた。圖は此の關係を軸示したものであつ



て横の N は薄膜生成時に於て單位時間(分)に薄膜に吸収せられた瓦斯分子数である。斯かる現象は單にある特殊な瓦斯にのみ認められるのでなく、 $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  等に於ていづれも同様に現れる。即ち此處に全く新な而も一般的な氣體による促進現象の存在が明かにされたわけである。

著者等は以上の實驗結果から金屬薄膜の觸媒能に關する諸家の研究を詳細に論議し、前述の如く一見此等の間に認められる矛盾を次の如く解明した。即ち金屬薄膜の觸媒能は著者等の實驗から明かな如く、薄膜生成時に於ける吸収瓦斯量により支配せられるものであつて、同様な手段で造られた薄膜が或る場

合には殆ど觸媒活性が認められなかつたり、又或る場合にはよく觸媒能力を示したりするのは全く薄膜調製時の瓦斯吸収量が圖に於ける幅の狭い極大領域にあるか否かに起因するものである。又從來薄膜の吸蔵瓦斯を排除する程觸媒活性が回復すると唱へられたのは極大點から右の領域にのみ當嵌る實驗的事實であつて、此の事から全然 gasfrei な薄膜に大なる觸媒能を歸したの誤りであつた事がわかる。

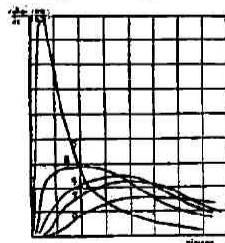
上述の最適瓦斯吸収量は水素の場合 Ni 100 原子につき約1個の瓦斯分子に相當するが、それが如何なる形で Ni と結びついてゐるか、又何故それが觸媒能を左右するか等に就ては今の處甚だ不明瞭であつて今後に残された大きな問題である。更に又金屬薄膜の觸媒能に對する斯かる瓦斯に依る促進現象が、酸化物還元等により調製せられる通常の粉末金屬觸媒の場合に如何なる關係を持つかと云ふ事も將來考究すべき問題である。(外山)

### 3. 酸水素混合氣體の連鎖反應に對する 器壁の吸着氣體の影響

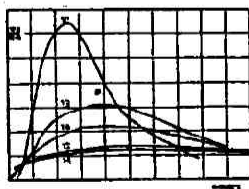
M. Prettre, Compt. rend., 201, 902~4 (1935).

硝子容器を用ひて酸水素反應の反應速度を測定せるに其結果が甚だ區々なる事は既によく知られて居る。著者は pyrex 硝子容器を用ひて同一條件に於ても反應中期は5倍又はそれ以上も相違せるを見たのである。之の事が器壁による吸着現象による事を次の實驗結果より明かにして居る。第一圖は540°Cに於て初壓 600mm の  $2H_2 + O_2$  混合瓦斯を容器内

第一圖



第二圖



に導入したる時の反應速度である。曲線0は上記の溫度で三日間真空にしたる容器に就きて得られた結果で曲線 7, 9, 8, 5は同様な狀況及容器にて水蒸氣の吸着を次第に増したる器壁 (540°C にて5~70mmの水蒸氣壓にて吸着させる) に就いてなしたるものである。即ち水蒸氣の吸着は非常に初期反應速度を増

加させる事が判る。併しながらそれがかなり速き實驗に於ても誘導期間のある事を認めるのである。第二圖は器壁に吸着されたる水素の影響を示すもので之は前者とは反對の影響を示すのである。曲線10は清淨なる容器に就きての實驗で13, 16, 12及14は水素を順次に4, 10, 39, 及44mm壓力の下に吸着させたる器壁に就きての結果である。之等の實驗は水蒸氣の場合と全く同一の條件にて行ひたるもので550°Cなる事だけが異つて居る。此の場合反應速度は水素の吸着によつて漸次減少する事を見るのであるが誘導期間は反對に短くなる事が認められるのである。以上の事により器壁に吸着されたる瓦斯の種類及量が此の酸水素反應に如何に重大なる影響を及ぼすかを知るのである。(吉田)

### 4. 強磁性遷移と觸媒能 (IV)

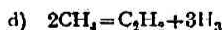
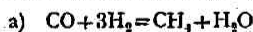
Ni による  $CO$  及  $C_2H_4$  の水素化、

ホイスラー合金による  $CO$  の分解

J. A. Hedvall u. R. Hedin, Z. physik.

Chem. [B], 30, 280~8 (1935)

前報(本誌第九卷(抄)123)と同じく Ni 及ホイスラー合金の強磁性の消失が掲置反應に對する觸媒能に如何なる影響を有するかを見るために此の實驗を行つた。Ni による  $CO$  の水素化の研究に於ては流出瓦斯の分析によりて此の反應の經過を研究した。 $C_2H_4$  の水素化の時には前報と同様に壓力計法によつたのである。又ホイスラー合金による  $CO$  の分解に際しては Siemens の Rauchgasprüfer を以て反應生成物中の  $CO_2$  の量を測つた。之等の凡ての反應は前報と同様に之等觸媒の強磁性の消失と共に著しく促進せられることを見たのである。又  $CO$  の水素化の時には流出瓦斯の分析により



なる反應が同時に起ることを見、流出速度の速き時には a) d) は餘り起らないが速き時には之が Curie 點以下に於ても起ることを見た。又ホイスラー合金は Curie 點以上に於て結晶學的構造上の變化も伴ふのであるから、之による活性度の變化も起るとして居る。(李)

## 5. タングステン上の水素の吸着

J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc. [A], 152,  
445~63 (1935).

収容係数の測定は、固體氣體間のエネルギー交換を定量する一方法であるが、此固體表面の清浄が測定値を變化せしめる事は當然期待さるゝ所である。著者は Ne 瓦スのタングステン上の収容係数が表面の清浄な時 0.07~0.08 であるのに他の瓦斯吸着膜があると 0.6 に成るといふ如き大差ある事實を捉へ來り、之を指示手段として Ne に混入する水素の W への吸着を研究した。先づ W 線を 2000°K に熱して、吸着瓦斯を排除した後、Ne を接觸せしめ、79°K 及 295°K に於て収容係数を測定して約 0.8 なることを確めて後、水素を  $4 \times 10^{-4}$  mm. なる分壓になる如く混入せしめると、収容係数を縦軸に時間を横軸に取るとその變化は S 字形をなし、約 10 分にして早くも前記温度に於て夫々 0.32 及 0.17 なる一定値に達し、水素の分壓を  $3 \times 10^{-3}$  mm にすると變化せざるに至る。之は水素中に痕跡混入せし酸素の爲では勿論ない。水素は實に斯る温度で、斯る短時間に又斯る低壓で飽和吸着膜を完成するのである。

次に著者は直径 0.066 mm W の線を用ひ、此上への水素吸着熱を電氣的に測定し、同時に吸着分子を Pirani gauge で秤り、更に又吸着に依る表面被覆の進行に依る吸着熱の變化を追跡して、W 線が平滑なりとすれば、此吸着は W 原子 1 個に對し水素原子 1 個の割合になり、清新 W 面上への最初の水素の吸着熱は 45 Kcal/モル であり、吸着が殆んど餘す所なく存在する時は 18 Kcal/モル と算出された。

又此吸着膜の電氣的性質を調べると、完全膜から最初の水素一原子を排除するに要する熱量は 58.8 Kcal/瓦原子、最後の二原子の夫は 73.7 Kcal/瓦原子、完全膜生成の際の Work function の變化は 5.2 Volt、双極子能率の符號は W 上の酸素吸着膜と同符號であるといふ計算になる。以上を總括して水素吸着は速度の早い一種の化學的吸着であつて W 上酸素吸着膜と同型であることに成る。

更に此吸着膜の温度に對する安定度を檢すのに、700°K で破壊され初める。之は著者が提出する吸着氣體の脱着式に上記の吸着熱の數値を利用して期待する温度とよく一致するのであつて、此式の假設である吸着膜の原子的なることを實證するものとして

る。

最後に一般に水素に依る金屬の活性化吸着に言及してゐるが、他人の W 上水素吸着の速度の遅いといふ實驗事實に對しては、金屬に何等かの吸着膜が水素導入以前に存在してゐた爲ではなからうかと Burrage の不純物説を引用して、著者の場合の如き速度の早きは、W 表面の清浄さに依るなるべしと主張してゐる。(小野)

## 6. タングステン上の酸素の吸着膜の二三の性質

J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc. [A],  
152, 464~77 (1935).

ネオンのタングステンに對する収容係数が線條表面の吸着物の爲に著しい變化を受ける事實を利用してタングステン表面の水素原子膜が研究された(前抄録参照)。本研究は同じ方法を用ひて酸素の吸着膜の性質を檢べたものである。その結果、既に Langmuir によつて明かにされた處の極めて安定な酸素膜(2000°K 迄安定)の他に尙其上に生ずる新しい酸素膜の存在を見出した。

最初に出来る酸素膜は酸素の單原子膜であり、タングステン 1 原子に對して酸素 1 原子が結合するものと計算され、又吸着熱の平均値として 134 Kcal. が測定された。是等の結果は Langmuir 等の値と一致するものである。

次に著者の見出した第二次吸着膜は酸素分子より成るものと推論された。此事は第二次膜の吸着熱が 48 Kcal. なる事と、360°K に於て 1 分間に脱着される事を酸素分子に對する蒸發式に代入して満足される事から云はれる。酸素の分子吸着と云つてもその吸着熱の大きさから化學的なものである事が諒解される。

第一次膜が酸素原子の密なる 1 原子膜なるに反して此第二次膜の中には酸素分子が極めて疎に(表面原子の 8% に相當)吸着してゐる事が計算された。

此分子膜が原子膜の上に来る、しかも可成り安定なる事を次の如く説明してゐる。即ち第一次膜はタングステン 1 原子に酸素 1 原子が結合し、極めて安定で移動性のないものである。故に最初清浄な面の各所の表面原子に對して先づ酸素分子が吸着し此吸着分子が夫々 2 個の原子に解離して表面を次第に覆つ

て行くものとすれば表面の各所に於てタンゲステンの1個のみが取残された空所が生ずる。此空所に酸素分子が吸着するものとすれば實測の吸着量と格子模型から計算した値とが一致する。

第一次膜の上に第二次膜が附加するとネオンの收容係数は0.24より0.36に増加する。此事も上の如き考察によつてよく説明された。又酸素が格子中に擴散する現象が見られた。之は第一次膜中の酸素原子が格子に入り込むのではないと云ふ事は解つたがはつきりした説明はつけられなかつた。(窪川)

### 7. 鐵に對する水素の收容係數

H. H. Rowley & W. V. Evans, J. Am.

Chem. Soc., 37, 2059-64 (1935).

固体に對する瓦斯の收容係數の概念は Knudsen [Ann. Physik, 34, 593 (1911)] により熱の交換を測定することにより初めて導かれたのである。重金屬例へば Pt の如き表面に  $H_2$  が吸着する時の收容係數は室温にては 0.22, 110K にては 0.37 と増加し、負の溫度係數を有してゐる。斯る事實は Blodgett 及 Langmuir [Phys. Rev., 40, 78(1932)] によりても認められてゐる。上記の事實は吸着層に二つの型式即ち室温附近にては水素は原子狀に吸着し、液體空氣の溫度にては分子狀に吸着する二種類が存在することを要求する。然らば果して斯る事實は水素の特性的なるものであらうか。著者は茲に於て、斯る疑問を明かにせんと欲し、120—450°K に於ける鐵線による水素の收容係數を測定した。

收容係數の計算は次式によつて行はされる。

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mk/\pi} \times 10^7}{dk1332} \times \frac{W_c \sqrt{T_a}}{(\beta+1/2)P(T-T_a)}$$

但し、m: 分子の質量(水素=3.32×10<sup>-24</sup>g) k: Boltzmann 恒數 (1.371×10<sup>-16</sup>ergs/deg.) d: 鐵線の直径(0.0128cm) P: 壓力(mm) T: 鐵線の溫度  $T_a$ : 投射瓦斯分子の溫度  $W_c$ : 1秒間に就て鐵線よりのエネルギー損失(Watts/cm)  $\beta k$ : ergs/deg.K にて表はされる分子に就ての恒容に於ける比熱  $\beta = 1.5(45^\circ K \text{ に於て})$  又  $\beta = 2.44(273^\circ K \text{ に於て})$

尚壓力は  $P_1 - P_2 = (p_0 \times 10^4 / 7.28d) (T_1 - T_2)$  なる式但し、 $p_0$ : 273°K, 760mm. に於ける平均自由行程(水素に對しては  $1.8 \times 10^{-5}$ cm)

によつて補正せるものを用ひた。

測定は電氣的に鐵線の電壓降下を觀測するのである。而して鐵線の抵抗及該數値より溫度が計算され瓦斯分子によつて鐵線より奪はれた熱量が決定出来る。

實驗結果は 120—450°K に於ける水素飽和鐵線上の水素の收容係數は高温 (350°K 以上) に於ては 0.31, 350°K より 低温になるに従つて段々増大し 120°K に於ては 0.55 と云ふ數値になつて居る。低温に於て大なる數値を示すことは分子的吸着に因り高温に於て其が減少することは原子的吸着に因ると考へられる。今水素の種々の表面に對する收容係數と上記結果とを比較する時興味ある事實を認めることが出来る。

研究者	表面	表面の溫度 °K	$\alpha$
Knudsen	Pt	273	0.315
Knudsen	Pt	273	.26
Soddy & Berry	Pt	335	.25
Gregory	Pt	389	.25
Rowley & Bonhoeffer	Pt	350	.21
Soddy & Berry	Pd	(335)	(0.25)
Blodgett & Langmuir	W	400	.22
Hughes & Bevan	Ni	437	.25
Chapman & Hall	Ag	373	.25
Knudsen	Glass	300?	.26
Rowley & Evans	Fe	350	.31

上表より大體に於て收容係數  $\alpha$  は同様な値を示してゐる。斯る事實は凡ての場合に於て固体表面は吸着水素によつて覆はれ熱の交換は水素瓦斯分子と吸着水素表面との間に於て起るものであらうと考へられる。而してこの吸着水素を除外する特別なる方法を用ひると常に上表よりも低値を示す様になる。例へば Pt に對しては 0.11, W は 0.14, Fe は 0.18 と云ふ値を示すやうになる。然しながら完全に吸着水素を除くことは困難である。(川北)

### 8. 熱電對を用ふる眞空熱量計

W. E. Garner & F. J. Veal, J. Chem.

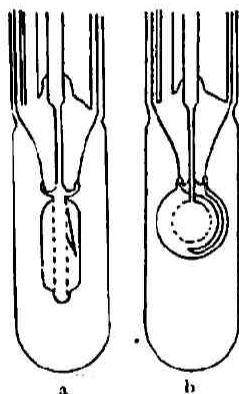
Soc., 1436-43 (1935).

吸着熱の實驗的測定は不均一系接觸反應の研究に於いて重要な事である。特に吸着操作が平衡に達し難い爲熱力學的方法を應用し得ない場合にはさうで

ある。熱電對熱量計は廣い温度範圍に涉つて使用し得るのでこの目的の爲に最も有望視されて居る。然し種々の困難があるので未だ十分なるものはない。この熱電計の使用に於いて困難點とされて居る所は吸着中に於いてその瓦斯の壓力と共に Newton の冷却係数が變化する事、吸着瓦斯の吸着劑への布分の割合及び各吸着劑粒子の熱導導度が變化する事である。現在まで使用されたものは大體次の二種である。即ち Garner, Bull, 及び Hall (J. Chem. Soc., 387. (1931)) 等に依つて案出されたもの H. S. Taylor 及びその共同研究者に依つて使用されてゐるものである。

著者等の實驗に依れば此の兩者共に上記の缺點によつて満足なる結果を得られなかつた。それで各部分に就いて熱損失の原因を考究し新たに次の様な真空熱電計を考案した。此れは第一圖の a 及び b に

第一圖



示すものであつて a, b 共に外管は厚さが 0.3 cm のパイレックス管であり熱電計は極く薄いパイレックス硝子より成り外管の内面と熱電計の外面に白金を鍍金して硝子の輻射による影響を避けた。白金網の管を内側管の中に入れ吸着劑は此の兩者の間に入れる様にした。瓦斯はこれを通して吸着されるのである。b のでは瓦斯の分布もよく、吸着劑粒子の熱導導度の影響も少なくして急速吸着の場合を除いては吸着の微分熱も測定し得た。實驗は酸化亜鉛を吸着劑として之に一酸化炭素を吸着させた。熱電對には白金—白金ロヂウムを用ひ温度の記録は途中の導線及びスイッチ等を考慮し熱電對それ自身の影響を全然無い様に注意して、Kipp & Zonen Z 3 ガルバノメーターを用ひ廻轉する圓筒狀感光膜に記録した。熱電對の Time lag は無視出来るものとしたが最高 30 秒位である。尙熱電計の内と外の真空部分とに水銀柱 1 cm 以上の壓力の差があると破損する恐がある。吸着微分熱を測定した結果は第二圖に示す。縱軸に温度を取り横軸に時間を取つた。曲線 a は ZnO の新表面につきなせる實驗であつて、b は一度吸着を行

第二圖

はしめたる後續けてなせるものである。茲に a の bapeak point は b のそれよりも大なることを見る。之は ZnO の粒子の表面に微細なる割目の存する事によるとしてゐる。C は脱着の際に吸収したる熱量を示す。(遠藤)

### 9. 低壓常温に於ける ZnO 及び ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の瓦斯吸着熱

W. E. Garner & F. J. Veal, J. Chem. Soc., 1487~95 (1935).

酸化物觸媒の水素又は一酸化炭素の吸着熱は低温の場合と高温の場合とに於いて著るしく異つて居る例へば H. S. Taylor 及び Sickman [J. Am. Chem. Soc., 54, 602 (1932)] は ZnO の水素吸着熱は低温では 1.1 Kcal/mol であるが 450°K では 21 Kcal なる事を見出して居る。従つて異なつた二型の吸着操作が考へられる。一つは van der Waals の吸着、他の一つは所謂活性化吸着である。多くの實驗に依つて之等の吸着瓦斯は真空にすることによつてその儘の状態で脱着し得る事が知られて居る。然し第三型として不可逆的吸着がある。之は Garner 及び Kingman [Trans. Farad. Soc., 27, 322 (1931)] に依つて ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による水素又は一酸化炭素吸着の際に見られた。これは吸着瓦斯と吸着劑との間の化學變化によるものと考へられる。著者等は ZnO 及び ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の水素、一酸化炭素、酸素、炭酸瓦斯、エチレン等に對する吸着熱を新らしく著者等の考案せる真空熱電對熱電計によつて測定し、之をその脱着熱と比較して吸着經過の性質を研究した。水素及び一酸化炭素は室温に於いて ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に二つの方法で吸着される。即ち酸化物表面に於いては約 45 Kcal. の吸着熱を以つて不可逆的に吸着され、他方この吸着經過中に生ずる還元表面に於いて 10—15 Kcal. の吸着熱で可逆的に吸着される。従つて酸化物觸媒の吸着熱の大いさは吸着操作中に生ずる表面の還元及びその還元表面による吸着に影響される。一般に吸着劑の粒子の毛細管の影響は吸着熱測定の正確度を減じ、不均一系接觸反應の研究に於けるこの方法の利用價值を制限する事が解つた。

酸素は ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に依つて水素又は一酸化炭素



と混合した時にのみ吸着され、單獨では殆んど吸着されない。その吸着熱は還元したる  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  の場合と大體等しくして 40—50 Kcal. である。然し  $\text{ZnO}$  の場合は  $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  との混合の場合も酸素を吸着しない。 $\text{ZnO}$  は室温では水素を吸着しないが一酸化炭素をよく吸着する。この場合は  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  の時と異なり全く可逆的であつた。吸着熱は13—20 Kcal. 程度であつた。著者等はこの吸着操作は恐らく可逆的の化學吸着であらうと考へた。吸着瓦斯が平面的な粒子ではなく毛管を有し、又異種の荷電イオンを有する酸化物に吸着される場合はその瓦斯分子の大きさ及び分極度等が関係するとしてゐる。(遠藤)

#### 10. 金屬を通しての瓦斯の擴散(Ⅱ)

水素のアルミニウムを通しての擴散

C. J. Smithells & C. E. Ransley, Proc. Roy. Soc., 152, 706—13 (1935).

Al を通して  $\text{H}_2$  が擴散し得るや否や又其の擴散は Al の表面の性質によつて如何に變化するかを見んとして此の實驗を行つた。方法は前報【本誌9(抄)124】と同じく唯々相異なる所は真空中にて Al の表面を鋼鐵製ブラッシにて摩擦して奇麗な表面を拵えるために特別な考案を施した事である。材料は直徑 3.2 mm, 厚さ 0.45 mm, 長さ 30 cm Al の管を用ひ、之を通る所の水素の擴散速度を測定した。表面の性質により擴散速度が如何に變化するかを見んとして内表面のみを金屬製ブラッシにて研磨したる場合、内外兩面共研磨したる場合、又陽極處理したるものにつき其の擴散速度を測定した。其の結果(1)  $\text{H}_2$  は  $400^\circ$  以上に於て可測的速度を以て Al を擴散すること。

(2) 表面の真空研磨により擴散速度は増加するが測定を續行すると漸次速度を減じ陽極處理したるものと略々同値となるに及んで不變となること。(3) 擴散速度に對する壓力及温度の影響は  $D = k\sqrt{P}e^{-b/T}$  なる式にて表はされること等を見た。(2) に於ける漸減現象は  $\text{H}_2$  中の  $\text{H}_2\text{O}$  (不可避) により表面が酸化されることによるものとし、陽極處理したる材料についての實驗は之を證するものとした。又擴散速度が  $\sqrt{P}$  に比例することより水素は原子に、解離して擴散するものとした。上式より  $k$  を計算して新研磨面に對して15,600、陽極處理試料につき 21,600

cal. を得てゐる。(李)

#### 11. 金の不動態

W. J. Müller & E. Löw, Trans. Farad.

Soc., 31, 1291—99 (1935).

金の不動態現象を著者の表面層説から論じて居る。圓筒狀の金の陽極を 5N 鹽酸中で、液の對流を防いで、4volts の電壓で電解すると約80秒で電流が減少し不動態となる。この時電極を反射偏光顯微鏡で觀察し、電流が減少する少し前に結晶が析出し、急減する時にはこの析出物で全面が覆はれる事を認めた。又電流と電極の減量から金は 3價の形で溶解する事が解つた。

金を腐蝕し、速に水、アルコールで乾燥し、偏光顯微鏡で觀察すると、時間が経過するに従つて次第に表面が暗黒になる。之は空氣の作用で酸化膜が出来る事に依つて説明出来る。金を 0.05 N 鹽酸中で陽極處理をすると、空中に露出したものは速に不動態となる事からして陽極の不動態は酸化膜よりなる事が確められた。

次に 5N 鹽酸中で 5volt で陽極處理をすると、不動態となつてから後49秒間は鹽素が出て電流は 170 から 202 milliamps. に次第に上昇し、突然に急昇して活性となり、又23秒後には不動態となる。新様な現象が週期的に起る。この原因は陽極電流が流れてゐる間でも、酸化膜は徐々に溶解し、遂には破壊されると假定して説明される。故にもし途中で電流を中斷する時は、その時間が長くなる程再び不動態となるに要する時間が多くかかり、初期電流は大きな値を示す。

1N 鹽酸を用ひると初期電流は同じであるが、3.3秒後には不動態となり、なほ電流を連續的に流してゐれば 5N 鹽酸の場合と異り活性にはならない。4秒間電流を中斷して後に活性となり、そして再び不動態となる時間は短く2.2秒である。

0.05 N 鹽酸中では、2volts の電壓を與へると初期は 19 milliamps. であるが、22秒後に 3 milliamps. になり不動態となる。4秒間電流を中斷後は僅か 7 milliamps. しか上昇せず更に4秒経て 3 milliamps. になる。即ち稀酸中では回復するに要する時間が短い事を示してゐる。之は酸化膜が稀酸中では溶け難い事によるのである。以上の實驗から金には二つの酸

化物層が存在する事が分つた。自然に出来たものは稀酸にはほとんど溶解しないが化学的不働態化によつて二次的に出来た層は非常に不安定で稀酸によつても破壊されてしまふ。

電極をそのまゝ懸垂し、或は攪拌した場合は對流に依つて溶解した金属が表面から、除去されるから不働態になる時間が大になり、或強さ以下の電流では不働態にならない。以上の實驗の結果は他の金属の場合と同様著者の表面層説によつて説明される譯である。(一柳)

## 12. 貴金属の電極分散

Andr. Voet, Trans. Farad. Soc., 31,

1488~91 (1936).

アルカリ性水溶液にて強電流を流して電解を行ふ時、陽極物質が破壊されて行くのは屢々認められる所である。その結果粒子の大小に應じて、懸濁状態になつたり膠質状態になつたりする。これは交流でも直流でも起る現象であつて、Ostwald 其他の學者に依つて 1910年 以來研究されて來た問題である。

著者は稀硫酸或は硫酸アンモニウム溶液を夫々金、白金及パラジウム等を陽極として電解する時の現象を研究した。この現象が起るのには、溶液の濃度に最低限度がある。例へば 110 Volts で 0.3N (金電極)、1.5N (白金電極) 以下の稀硫酸中では分散は起らない。

電解の途中で急に電流が十分の一に降下する事がある。これは Wehnelt 効果と呼ばれる現象で小さな火花と獨特の音を伴ひ所謂 Wehnelt 電解斷續器に於ても見られるものである。併しこの現象と電極の分散とは無關係で、約 50°C 以上に於ては分散現象を認めなく共 Wehnelt 効果は起り得るのであつて、此點 Lottermoser や Busch 等の意見とは反對である。又 Wehnelt 効果には濃度の限界もない。

又電極分散は火花放電なしにでも起るから Kohl-schütter の假説の様に、火花で酸化膜が分散されると云ふ考へは正しくない。

この時起る電流の脈動的變化と電極分散の間に關係があるかも知れぬと云ふ考へを暗める爲にオツシログラフ法を用ひて見た。其結果陽極分散が起る時には常に電解電流が脈動電流になつて居る事がわか

つた。而して、その脈流の形が Wehnelt 効果の時とは全然異なる事を知つた。

この直流が脈流に換はるのは、陽極不働化現象の結果として説明されるかも知れない。即ち陽極金属表面に絶縁性薄膜が週期的に出来たり破れたりするのかも知れない。

金の陽極を用ひて、2N の硫酸アンモニウム溶液で、50°C, 110V, 0.3amp/cm<sup>2</sup> と云ふ條件に於ては Wehnelt 効果に依る脈流の振動数は1秒間3000回を示した。而してこの一振動毎に  $1 \times 10^{-4}$  coulomb 流れた事になる。この時  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O} + 2\text{e}$  と考へると、各一脈動毎に  $3.0 \times 10^{14}$  個の酸素原子が発生した事になる。この時の陽極面積 0.3cm<sup>2</sup> 上の金原子の数は  $4 \times 10^{14}$  となるから、大略金原子一個に對して、酸素原子一個の割合となるから、電解電流の斷續現象の原因を陽極表面に於ける酸素の一原子層が出来たり破れたりする事にありとするのも不合理ではない。

併し、電極の温度が低くて、Wehnelt 効果を起こぬ時には、この絶縁層即ち酸素膜の形が違ふ。即ち電解と共に酸素の層は 100原子の程度にもなり、殆ど完全に絶縁されん計りとなつて始めて、高電壓の爲に絶縁が破壊されて、又電解を始めると云ふ形を繰返へるのであつて、この時出来る酸化膜が絶縁破壊の時同時に電極面から引剥がれて分散するものと考へられる。中性或はアルカリ性溶液に於ては金属硫化物或は金属の形で分散されるが、酸性溶液では硫化物は溶けて、金属粒子(金属イオンを伴つて)の懸濁液が出来る事實なども上の考へと一致を示すものである。(前北)

## 13. 下水中に存在するコロイドの量と性質

〔Ⅶ〕 氣泡及び攪拌の下水濾液に及ぼす影響

E. Williams, J. Soc. Chem. Ind.,

54, 355~61 (T) (1935).

前報に於て下水の限外濾過、重力沈降、遠心分離、有機炭素と總窒素量の化學分析等に関する詳細なる研究、並に Pn 價が分散物質の性質と量に對する影響等に関する研究が發表された。此報文に於ては、下水試料に氣泡を通ずる時に起る分散物質の凝因現象に就て行はれた研究が取扱はれて居る。

今迄にも此問題は多くの人々に依て論じられて來



たが其結果はまだ區々として一致した結論を得て居ない。或人は空氣を通じたり、攪拌に依て有機物質の酸化は起らぬと云ひ、或人は起ると云ふのである。併し、氣泡と攪拌に依て、沈降が著しく促進され下水液の淨化が容易になる事は認められて居る處である。唯その機構が物理的か化學的か或は生物學的か或は又はそれらが如何に結合して作用するかが明かではない。

先づ氣泡の種類の影響を見る爲に、酸化性、還元性、不活性氣體の代表として、空氣、酸素、水素及び窒素の氣泡を用ひた。斯くして、何れの場合にも限外濾過や、遠心器に依て分離される部分が増す事が認められた。これは濾液に含有される炭素及窒素の量より推定するのである。而して始めは各氣體に依る差異は殆ど認められないが、6時間以上になると凝固能率は、酸素、空氣、水素、窒素の順になつて酸素が最もよく、後の二者の作用は同じ程度である事がわかつた。この氣體の種類に依る差が(6時間に互つて)餘り大きく現れない時に起る凝固は主として物理的な機構に依るものではないかと思はれる。これは機械的攪拌のみに依ても凝固が起される事からも考へられる處である。併し24時間の實驗に於て認められる各氣體の凝固作用の差異は化學的或は生物學的な意味を有するかも知れない。

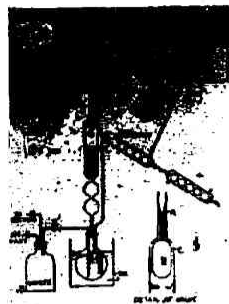
特に温度の影響は相當大きく、 $0^{\circ}$ では何れの氣體も殆ど(24時間後に於ても)凝固作用を起さず、 $10^{\circ}$ に於ては尙作用は小であるが、 $25^{\circ}$ — $80^{\circ}$ となるに連れて凝固速度が増大する。 $80^{\circ}$ に於ては凝固作用は大きいが酸素吸収が殆ど起らぬ所から見ると、此時にはバクテリアの作用に依るものとは考へられない。要するに $25^{\circ}$ — $37^{\circ}$ 附近ではバクテリアに依る生物化學的作用の可能性は考へられるが、低温或は高温では物理的作用が主となるものと考へられる。(梶田)

#### 14. 簡便なる連續蒸溜装置

F. M. Schertz, Ind. Eng. Chem.

(Anal. Ed.) 7, 441 (1935).

Carotene, Chlorophyll, Xanthophyll 等の單體に使用する多量の溶劑を回收する新蒸溜装置を圖解に依つて説明する。之は加熱も經濟的に且つ火氣の危險も全く除かれる様に考案してある。即ち蒸溜す可



き溶劑を入れた容器は、蒸溜フラスコより相當高い場所に置き、容器から流れた液は、換熱器として用ひられるコンデンサーを通つて蒸溜フラスコに注入する様に装置してある。又此の容器から蒸溜フラスコに注入する液

の量は常に一定に保たせる様、自動浮子(3.5×6mm.)に依り調節する様にしてある。此の装置は、硝子管の入口Aの部分で少し、しばつて、活栓の部分に當る硝子棒(5mm.×5cm.)Bの先端が、びつたり會ふ様に作り、蒸溜フラスコ内の液が増して浮子Bを上押し上げると同時にAの部分で閉止する様になつて居る。浮子の外套に當る硝子管Cの上部に小穴を附して空氣の膨、縮、に依つて浮子の動きが防げられない様にしてある。3立入りの蒸溜フラスコ内には小孔を有するU字型の硝子管を倒に入れ、液の突沸を防止し、他方フラスコの底部迄挿入されたサイフォンは廢液を除去する爲である。オイルバスは銅製で内部は銀鍍付けである。油は Nujol, 或は他の引火點の相當高い油を用ひる。水溶液から methanol, acetone を回收する時はバスの温度は $170^{\circ}\text{C}$ 位にて用ふ。95% ethanol 2.5立の蒸溜に要する時間は、開放式1KW. の電熱器(3段調節式)を用ひて一時間である。溶劑中、沸點 $20^{\circ}$ — $100^{\circ}\text{C}$ を有するものの回收、蒸溜には本装置は最も適當なるものである。(下元)

#### 新 刊 書 (I)

- Ehatnagar S. S. & Mathur K. N.-Physical Principles and Applications of Magnetochemistry. pp. 375. McMillan & Co Ltd. 1935, ¥17.85.  
 Bottger W.-Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Tl. 2: Leitfähigkeit, Elektroanalyse u. Polarographie. Leipzig 1935, ¥28.00.  
 Clayton W.-The Theory of Emulsions and Their Technical Treatment. 3rd Ed. pp. 458, ¥21.25.  
 Fajans K. u. Wöst J.-Physikalisch-Chemisches Praktikum. 2., durchges. u. erw. Aufl. Leipzig 1935, ¥10.80.  
 Fielding T. J.-Photo-Electric and Selenium Cells, Their Operation, Construction and Uses. pp. 138. Chapman & Hall Ltd. London 1935, ¥5.10.